

Данный метод переработки позволяет комплексно перерабатывать отходы и руды, имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими гидрометаллургическими способами:

- возможность регенерации выщелачивающего агента и осадителя;
- комплексность переработки;
- меньшие энергозатраты по сравнению с высокотемпературными автоклавными способами переработки.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО СИГНАЛА НА ДИНАМИКУ РОСТА ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА

Никитин В.С., Останина Т.Н., Рудой В.М.

УрФУ, el-chem@mail.ustu.ru

Цинкнаполненные композиционные материалы используются для защиты от коррозии стальных конструкций. Большим преимуществом таких покрытий является комплексный механизм защиты, сочетающий в себе изолирующее действие полимерной пленки связующего и протекторное действие наполнителя – порошка цинка. Условием реализации электрохимического механизма защиты является электропроводность ЦНК, которая достигается при высоком содержании порошка цинка. Однако высокое содержание цинка ведет к ухудшению адгезионных свойств покрытий и высоким затратам на производство цинкнаполненных композиций. Использование высокодисперсных электролитических порошков цинка, имеющих развитую поверхность, позволит снизить концентрацию пигмента без ухудшения защитных свойств покрытий, что приведет к снижению стоимости цинкнаполненных композиций. Одним из путей влияния на структуру и свойства электролитических порошков является величина и форма поляризующего сигнала.

Целью данной работы является сравнение динамики роста цинковых электролитических порошков, полученных при постоянном токе, постоянном потенциале, а также в условиях импульсного электролиза.

Для изучения динамики развития дендритных осадков цинка была использована установка, позволяющая одновременно регистрировать изменение потенциала (или тока) электрода, проводить видеозапись роста осадка и фиксировать объем выделяющегося водорода. В центр цилиндрической ячейки подводился штырьковый катод высотой 1 см, изготовленный из цинковой проволоки диаметром 2 мм. По краю ячейки располагали кольцевой цинковый анод. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата Solartron 1280С. Потенциал измеряли относительно цинкового электрода сравнения. Осадки получали из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л $NaOH$. В гальваностатических режимах поляризующий ток в 6 раз превышал величину предельного диффузионного тока. При использовании потенциостатических условий поддерживали постоянное перенапряжение – 0,38 В, которое соответствовало уровню диффузионных ограничений гальваностатического электролиза.

Анализ видеозаписи процесса роста осадка позволил установить зависимость высоты слоя дендритного осадка от времени (рис. 1) и рассчитать объем осадка. По данным волюмометрических измерений определяли выход по току водорода, что позволило оценить выход по току цинка и рассчитать изменение массы осадка в процессе электроосаждения. В качестве параметра, характеризующего структуру осадка, использовали приведенную плотность осадка ($\rho_{пр}$), которую рассчитывали как отношение массы металла к изменению габаритного объема осадка за фиксированный промежуток времени. Данные по изменению плотности осадка по его толщине, представленные на рис. 2, позволяют судить об изменении структуры дендритных частиц.

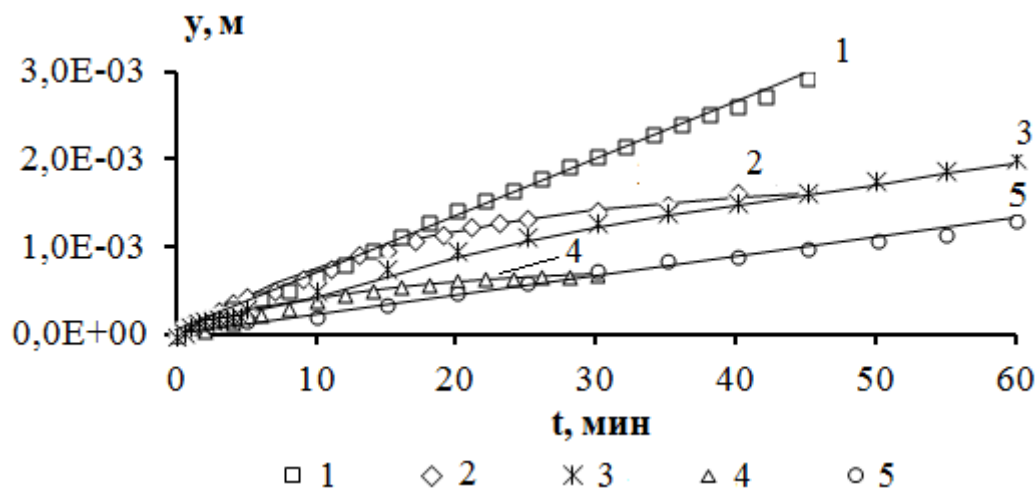


Рис. 1. Изменение длины дендритов осадка цинка при разном типе поляризации.

Режимы поляризации: 1 – потенциостатический;
2 – гальваностатический; 3 – смешанный; 4 – импульсный ток;
5 – импульсный потенциал

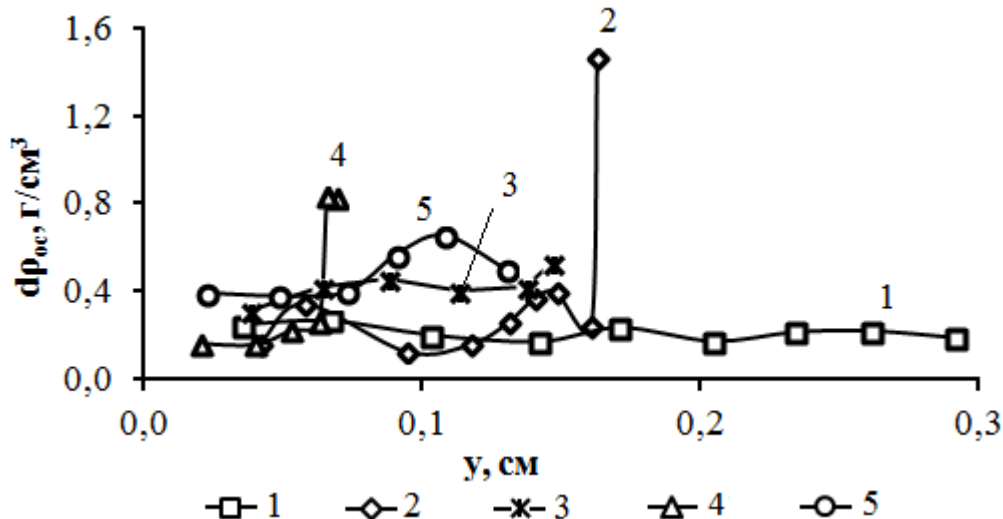


Рис. 2. Зависимости дифференциальной плотности от длины дендритов для разного типа поляризации. Обозначения те же, что на рис. 1

Гальваностатический режим. В процессе кристаллизации дендритного осадка на цилиндрическом электроде происходит увеличение поверхности

фронта роста и, как следствие, закономерное снижение диффузионных ограничений. Характерной особенностью динамики роста дендритов в условиях поляризации постоянным током является постепенное замедление скорости удлинения дендритов, что при длительном осаждении может привести к образованию сплошной корки компактного металла на фронте роста осадка. Этот вывод подтверждают расчеты плотности осадка: при достижении дендритами конечной длины плотность резко возрастает.

Потенциостатический режим. Задание постоянного перенапряжения позволяет поддерживать в течение всего электролиза высокий уровень затруднений по доставке разряжающихся ионов, при этом ток увеличивается во времени по линейной зависимости, а скорость роста дендритов остается практически постоянной. Дендритные осадки цинка имеют низкую приведенную плотность, не меняющуюся по толщине, что свидетельствует о разветвленной структуре частиц.

Импульсный гальваностатический режим представлял собой чередование импульсов тока и пауз одинаковой длительности 15с/15с. За время паузы ионы цинка диффундируют внутрь пористого осадка, что приводит к увеличению величины поверхности, на которой происходит восстановление металла в следующем импульсе тока и снижение уровня диффузионных затруднений. Это обуславливает быстрое прекращение роста дендритов в длину и рост плотности осадка.

Импульсный потенциостатический режим заключался в чередовании импульсов потенциала с амплитудой -0,38 В и пауз длительностью 30с/30с. Характерной особенностью этого режима является то, что в периоды пауз фиксировали анодные токи, причем через 60 минут величины катодных и анодных токов становились сопоставимыми. Скорость удлинения дендритов была невелика, но постоянна во времени. Анодное растворение металла за время паузы с одной стороны приводит к усилению разветвленности частиц, а с другой стороны способствует накоплению ионов цинка. Вследствие этого образуются дендритные осадки большой плотности, состоящие из мелких, но более компактно расположенных частиц.

Смешанный режим. В течение 5 минут электрод поляризовали постоянным током, а затем осаждение осуществляли в условиях импульсного задания постоянного потенциала. Это привело к увеличению скорости роста осадка по сравнению с импульсным потенциостатическим режимом и уменьшению приведенной плотности.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что тип поляризующего сигнала оказывает существенное влияние на динамику электрокристаллизации дендритов, структуру частиц и величину плотности осадка.

Таким образом, правильный выбор режима электролиза позволит получить порошок цинка, содержащий мелкие частицы разветвленной формы. Использование таких частиц в качестве пигмента приведет к существенному снижению содержания дорогостоящего пигмента в цинконаполненных композициях с сохранением высоких защитных свойств.